

**Silicate glass suitable for working with short wave solid body lasers -
contains iron oxide and opt. vanadium and titanium oxide(s)**

Patent number: DE4306004

Publication date: 1993-09-23

Inventor: HORST HANS-JUERGEN [DE]; STRAUBE BERIT [DE];
HUELSENBERG DAGMAR PROF DR DR [DE];
SCHMIDT KRISTINA [DE]

Applicant: HORST HANS JUERGEN [DE]

Classification:

- **international:** C03C3/091; C03C4/08

- **european:** C03C3/083; C03C3/087; C03C3/091; C03C4/08;
C03C23/00B8

Application number: DE19934306004 19930226

Priority number(s): DE19934306004 19930226; DE19924208856 19920319

Abstract of DE4306004

Technically homogeneous silicate glass which is suitable for working with solid body lasers contains in addition to the basic component 0.2-1.5 wt.% FeO or 0.2-1.9 wt.% Fe₂O₃, VO₂, Ti₂O₃ or mixt. of these with a max. total of 1.9. ADVANTAGE - Glass has low thermal expansion and high chemical resistance and the transmission of the short wave radiation of the laser beam is greatly reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 43 06 004 A 1

(51) Int. Cl.⁵:

C 03 C 4/08

C 03 C 3/091

// B23K 26/00

DE 43 06 004 A 1

(30) Innere Priorität: (32) (33) (31)

19.03.92 DE 42 08 856.9

(71) Anmelder:

Horst, Hans-Jürgen, 98693 Ilmenau, DE

(74) Vertreter:

Liedtke, K., Dr.-Ing., Pat.-Anw., 99094 Erfurt

(72) Erfinder:

Horst, Hans-Jürgen, O-6327 Ilmenau, DE; Straube, Berit, O-6300 Ilmenau, DE; Hülsenbeck, Dagmar, Prof. Dr.Dr., O-6300 Ilmenau, DE; Schmidt, Kristina, O-6900 Jena, DE

(54) Homogenes technisches Silikatglas, das für die Bearbeitung mit Festkörperlasern geeignet ist

(57) Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, technische Silikatgläser anzugeben, die eine Bearbeitung mit kurzweligen Festkörperlasern ermöglichen und die eine niedrige thermische Dehnung und hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

Erfnungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe dadurch, daß dem Grundbestandteil des Glases 0,2 bis 1,5 Massenprozent FeO, oder 0,2 bis 1,9 Massenprozent Fe₂O₃, VO₂, Ti₂O₃ oder ein Gemisch davon, das in der Summe 1,9 Massenprozent nicht übersteigt, zugegeben ist.

Die Erfindung betrifft ein homogenes technisches Silikatglas, das für die Bearbeitung mit Festkörperlasern geeignet ist. Die Gläser der vorliegenden Erfindung umfassen SiO₂ und B₂O₃ und/oder Al₂O₃, Alkali- und Erdalkalioxide sowie Metalloxide, die eine für die Bearbeitung des Glases notwendige Wechselwirkung mit der Laserstrahlung unterschiedlicher Festkörperlaser ermöglichen, in dem die Transmission im Wellenlängenbereich der vom Festkörperlaser emittierten Strahlung stark vermindert ist.

DE 43 06 004 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein homogenes technisches Silikatglas, das für die Bearbeitung mit Festkörperlasern geeignet ist. Die Gläser der vorliegenden Erfindung umfassen SiO₂ und B₂O₃ und/oder Al₂O₃, Alkali- und Erdalkalioxide sowie Metalloxide, die eine für die Bearbeitung des Glases notwendige Wechselwirkung mit der Laserstrahlung unterschiedlicher Festkörperlaser ermöglichen, in dem die Transmision im Wellenlängenbereich der vom Festkörperlaser emittierten Strahlung stark vermindert ist.

Im Stand der Technik ist es bekannt, Gläser im infraroten Spektralbereich mit Hilfe von CO₂-Lasern zu bearbeiten. Diese Strahlung wird von den meisten Gläsern aufgrund der vorhandenen Schwingungsbande innerhalb der Glasstruktur absorbiert, wodurch die Glasbearbeitung möglich ist.

Gemäß US-PS 87 93 601 sind Glaszusammensetzungen bekannt, die eine Wechselwirkung langwelliger Strahlen mit Borosilikatgläsern beinhalten.

Mit dem im Stand der Technik bekannten Gläsern ist es möglich, die in vielen Anwendungsfällen erforderliche Mikrostrukturierung für Leiterbahnen, Positionsmarken und ähnlichen durch die Nutzung von CO₂-Lasern zu realisieren. Nachteilig bei den angegebenen Gläsern ist, daß die Nutzung der Laserstrahlen kürzerer Wellenlängen, wie sie bei Festkörperlasern auftreten, nicht möglich ist, was zur Folge hat, daß in das Glas wesentlich kleinere Strukturen nicht eingebracht werden können und eine hohe thermische Belastung des Glases auftritt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, technische Silikatgläser anzugeben, die eine Bearbeitung mit kurzweligen Festkörperlasern ermöglichen und die eine niedrige thermische Dehnung und hohe chemische Beständigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe dadurch, daß dem Grundbestandteil des Glases 0,2 bis 1,5 Massenprozent FeO, oder 0,2 bis 1,9 Massenprozent Fe₂O₃, VO₂, Ti₂O₃ oder ein Gemisch davon, das in der Summe 1,9 Massenprozent nicht übersteigt, zugegeben ist.

Eine zweckmäßige Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß als Grundbestandteil Borosilikatglas mit dem Bestandteilen

	SiO ₂	65—87 Masse-%
	B ₂ O ₃	9—25 Masse-%
	Al ₂ O ₃	1—5 Masse-%
30	Li ₂ O	0—5 Masse-%
	Na ₂ O	0—4 Masse-%
	K ₂ O	0—2 Masse-%
	FeO	0,2—1,5 Masse-%
35	Reduktionsmittel	0—1,5 Masse-%

verwendet wird.

Die erfindungsgemäßen Borosilikatgläser weisen eine thermische Ausdehnung von 2,7 bis $3,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ auf. Ferner ist es möglich, daß als Grundbestandteil Erdalkalialumosilikatglas mit der Zusammensetzung

40	SiO ₂	51—74 Masse-%
	B ₂ O ₃	0—7 Masse-%
	Al ₂ O ₃	12—22 Masse-%
	MgO	0—12 Masse-%
45	CaO	5—12 Masse-%
	BaO	0—20 Masse-%
	SrO	0—3 Masse-%
	MnO	0—6 Masse-%
50	Li ₂ O	0—2 Masse-%
	Na ₂ O	0—2 Masse-%
	K ₂ O	0—2 Masse-%
	FeO	0,2—1,5 Masse-%
55	Reduktionsmittel	0—1,5 Masse-%

verwendet wird.

Die erfindungsgemäßen Erdalkalialumosilikatgläser besitzen eine thermische Ausdehnung von 3,2 bis $5,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$.

60 Eine weitere Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, daß als Grundbestandteil Lithiumborosilikat- oder Litiumalumosilikatgläser der Zusammensetzung

SiO_2	62–76 Masse-%	5
B_2O_3	0–12 Masse-%	
Al_2O_3	5–22 Masse-%	
Li_2O	5–22 Masse-%	
Na_2O	0–5 Masse-%	
K_2O	0–5 Masse-%	
Erdalkalioxide	0–1 Masse-%	
FeO	0,2–1,9 Masse-%	
Reduktionsmittel	0–1,5 Masse-%	10

eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Lithiumsilikatgläser mit einem Al_2O_3 -Gehalt von mehr als 5 Masse-% gewährleisten eine gezielt eingeschränkte Transmission innerhalb eines Wellenlängenbereiches, der die Wellenlänge der Laserstrahlung von Festkörperlasern umfaßt.

Die Erfindung soll im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Die Hauptkomponente des erfindungsgemäßen Borosilikatglasses wird durch ein Pyrexglas gebildet. Damit wird eine niedrige thermische Dehnung und hohe chemische Beständigkeit erreicht. Die Eigenschaften des erfindungsgemäßen Glases beruhen auf der Ausnutzung der Wirkung von Kationen von Übergangsmetallen entsprechender Wertigkeitsstufen. Dadurch wird im Glas eine starke Abnahme der Transmission in dem Wellenlängenbereich erreicht, der der Laserstrahlung von Festkörperlasern entspricht. Es wird ein Borosilikatglas mit folgenden Bestandteilen verwendet:

SiO_2	65–87 Masse-%	25
B_2O_3	9–25 Masse-%	
Al_2O_3	1–5 Masse-%	
Li_2O	0–5 Masse-%	
Na_2O	0–4 Masse-%	
K_2O	0–2 Masse-%	
Alkalioxide	2–5 Masse-%	30
FeO	0–1,5 Masse-%	
Titanoxid	0–1,9 Masse-%	
Vanadiumoxid	0–1,9 Masse-%	
Gehalt an FeO oder Ti_2O_3 oder VO_2 mindestens	0,2 Masse-%	35
Reduktionsmittel	0–1,5 Masse-%	

Der Hauptbestandteil des Glasnetzwerkes wird durch SiO_2 gebildet. Dadurch wird die Kristallisationsfestigkeit, die niedrige thermische Dehnung und die hohe chemische Beständigkeit gewährleistet. Der Maximalwert des SiO_2 -Anteiles ist dabei durch Einschmelzbedingungen des SiO_2 -Rohstoffes im Gemenge bei Schmelztemperaturen um 1600°C bedingt. Der untere Grenzwert wird durch die mit fallendem Anteil sinkende chemische Beständigkeit verursacht. Ein weiterer Bestandteil des Glasnetzwerkes ist B_2O_3 . Dieser Bestandteil erhöht ebenfalls die Kristallisationsfestigkeit, wobei die thermische Dehnung und die chemische Beständigkeit nur in geringem Maße nachteilig beeinflußt werden. Der Einsatz von B_2O_3 in den angegebenen Grenzen gewährleistet ein gutes Einschmelzverhalten. Die dritte Hauptkomponente des beschriebenen Glastyps wird durch Alkalien gebildet. Alkalibestandteile im Rohstoffgemenge bewirken grundsätzlich eine Verbesserung des Einschmelzverhaltens. Dabei ist es wichtig, die unterschiedlichen Molmassen der Alkalikationen und die damit verbundene wachsende thermische Dehnung der Gläser bei gleichen Molverhältnissen zu beachten. Li_2O als alleiniger Bestandteil kann bis zu 5 Masse-% eingesetzt werden und beeinflußt besonders im Falle hoher SiO_2 -Gehalte die thermische Ausdehnung nur wenig, während Na_2O und besonders K_2O diese Eigenschaften deutlicher beeinflussen. Die üblicherweise bei der Verwendung dieser Bestandteile in den angegebenen Grenzzusammensetzungen auftretende B_2O_3 -reiche Phase wird durch einen entsprechenden Al_2O_3 -Anteil verhindert, ohne daß sich die thermische Dehnung dabei wesentlich erhöht. Um eine ausreichende Wechselwirkung des Glases mit der jeweiligen Laserstrahlung zu gewährleisten müssen die angegebenen Mindestwerte für die Oxide der aufgeführten Übergangsmetalle eingehalten werden. Eine Überschreitung der angegebenen Maximalwerte würde andererseits die thermische Dehnung im Falle von Glas-Silizium-Verbindungen für elektronische Anwendungen in ungerechtfertigter Weise erhöhen. Zur gezielten Beeinflussung des Redoxgleichgewichtes der polyvalenten Kationen der Übergangsmetalle werden zusätzlich Reduktionsmittel eingesetzt.

Die die Transmission im gewünschten Wellenlängenbereich beeinflussenden Oxide ermöglichen die Bearbeitung mit Festkörperlasern in folgender Weise:

1. FeO (Bande ca. 1100 nm) für Nd-YAG-Laser (1060 nm).
2. TiO_2 verstärkt die Wirksamkeit des Eisenoxids und ist ohne Eisenoxid wirkungslos.
3. VO_2 kann die Funktion von FeO übernehmen.
4. Titanoxid mit einem hohen Anteil von Ti^{3+} -kationen erhöht die Absorption im gesamten Wellenlängenbereich von 400–800 nm mit einem Maximum von 580 nm und ermöglicht somit die Wechselwirkung mit

Rubin- und Ti - Saphirlaser.

Beispiele für modifizierte Borosilikatgläser

	Oxide / Eigenschaften	Glas 1	Glas 2	Glas 3
SiO ₂		68,5	80,6	71,5
B ₂ O ₃		23,5	12,8	24,7
Al ₂ O ₃		4,7	1,9	1,1
Li ₂ O		2,6	-	0,4
Na ₂ O		-	3,8	0,5
K ₂ O		-	-	0,9
FeO		0,6	0,5	0,9
TiO ₂		0,1	0,4	-
Ausdehnungskoeffizient $\cdot 10^{-6} K^{-1}$		3,5	3,4	3,35

Beispiel 2 Erdalkalialumosilikatgläser

Die Hauptkomponenten der Erdalkalialumosilikatgläser sind SiO₂, Al₂O₃ und die Erdalkalioxide. Sie zeichnen sich durch einen nur sehr geringen Alkaligehalt, der teilweise an der Nachweisgrenze naßchemischer Untersuchungsverfahren liegt, aus. Derartige Gläser weisen eine hohe Transformationstemperatur von 650 bis 800°C auf, sind chemisch sehr beständig und besitzen einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizient. Sie werden deshalb häufig für Lampengläser eingesetzt. Für das erfundungsgemäße Glas wird folgende Zusammensetzung verwendet:

SiO ₂	47 - 74 Masse-%
B ₂ O ₃	0 - 7 Masse-%
Al ₂ O ₃	12 - 22 Masse-%
MgO	0 - 12 Masse-%
CaO	5 - 12 Masse-%
BaO	0 - 20 Masse-%
SrO	0 - 3 Masse-%
MnO	0 - 6 Masse-%
Na ₂ O	0 - 2 Masse-%
K ₂ O	0 - 2 Masse-%
FeO	0 - 1,5 Masse-%
Titanoxid	0 - 1,9 Masse-%
Vanadiumoxid	0 - 1,9 Masse-%
FeO, Ti ₂ O ₃ oder VO ₂	0,2 Masse-%
mindestens	
Reduktionsmittel	0 - 1,5 Masse-%

Der Hauptbestandteil des Glasnetzwerkes wird durch SiO₂ gebildet. Charakteristisch für die Erdalkalialumosilikatgläser ist der verhältnismäßig hohe Anteil an Al₂O₃. Dieses Oxid wird meist zu gleichen Molprozenten wie

die Summe der Erdalkali- und Alkalioxide eingesetzt. Dadurch wird eine optimale Glasstruktur mit sehr wenigen Trennstellensauerstoffen gebildet und es werden die angestrebten physikalischen und chemischen Eigenschaften erreicht. Der niedrige Alkaligehalt der Gläser gewährleistet die verhältnismäßig hohen Werte für die Transformationstemperatur und damit eine hohe Kristallisationsfestigkeit. Die erfindungsgemäß in das Glas eingebrachten Übergangsmetalle und ihre Verbindungen bewirken die Absorption der gewählten Laserstrahlung. Die angegebene Zusammensetzung bewirkt, daß die übrigen Glaseigenschaften nur in geringfügigem Maße beeinflußt werden.

Beispiel für Erdalkalialumosilikatgläser

5

10

Oxide / Eigenschaften	Glas 4	Glas 5	Glas 6	
<chem>SiO2</chem>	59,5	73,4	52,0	
<chem>Al2O3</chem>	15,7	12,2	19,8	20
<chem>B2O3</chem>	3,4	1,6	4,5	
<chem>MgO</chem>	2,5	5,6	12,2	25
<chem>CaO</chem>	9,3	5,8	8,3	
<chem>BaO</chem>	8,9	-	1,5	30
<chem>Na2O</chem>	0,1	0,6	1,0	
<chem>FeO</chem>	0,4	-	0,3	35
<chem>TiO2</chem>	-	-	0,2	40
<chem>VO2</chem>	-	0,6	-	
Transformations- temperatur	720 °C	720°C	700 °C	45
Ausdehnungs- koeffizient *10 ⁻⁷ K ⁻¹ (20-400 °C)	4,7	3,5	5,0	50

55

Beispiel 3 Lithium-Borosilikat- und Lithium-Alumosilikatgläser

Die erfindungsgemäß Lithium-Borosilikat- und Lithium-Alumosilikatgläser weisen folgende Zusammensetzung auf:

60

65

	<chem>SiO2</chem>	62-76 Masse-%
	<chem>B2O3</chem>	0-10 Masse-%
	<chem>Al2O3</chem>	5-22 Masse-%
	<chem>Li2O</chem>	5-22 Masse-%
5	<chem>Na2O</chem>	0-5 Masse-%
	<chem>K2O</chem>	0-5 Masse-%
	<chem>FeO</chem>	0-1,5 Masse-%
	<chem>Ti2O3</chem>	0-1,9 Masse-%
10	<chem>VO2</chem>	0-1,9 Masse-%
	<chem>FeO, Ti2O3 oder VO2</chem>	0,2 Masse-%
	mindestens	
	Reduktionsmittel	0-1,5 Masse-%

15 Der Hauptbestandteil des Glasnetzwerkes wird auch hierbei wiederum von SiO2 gebildet, das von Al2O3 und/oder B2O3 ergänzt wird. Der hohe Anteil von Alkalioxiden verursacht jedoch eine hohe Zahl von Trennstoffen, die nicht für jeden Anwendungsfall erwünscht sind. Durch die erfundungsgemäßen Zusätze von Übergangsmetallen beziehungsweise von Seltenen Erden und den angegebenen Verbindungen wird die Absorption der entsprechenden Strahlung der Festkörperlasern bewirkt, und damit die gewünschte Strukturierung ermöglicht.

Patentansprüche

- 25 1. Homogenes technisches Silikatglas, das für die Bearbeitung mit Festkörperlasern geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß dem Grundbestandteil des Glases 0,2 bis 1,5 Masseprozent Fe2O3, VO2, Ti2O3 oder ein Gemisch davon, das in der Summe 1,9 Masseprozent nicht übersteigt, zugegeben ist.
- 30 2. Silikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundbestandteil Borosilikatglas mit den Bestandteilen

	<chem>SiO2</chem>	65-87 Masse-%
	<chem>B2O3</chem>	9-25 Masse-%
	<chem>Al2O3</chem>	1-5 Masse-%
35	<chem>Li2O</chem>	0-5 Masse-%
	<chem>Na2O</chem>	0-4 Masse-%
	<chem>K2O</chem>	0-2 Masse-%
	<chem>FeO</chem>	0,2-1,5 Masse-%
40	Reduktionsmittel	0-1,5 Masse-%

verwendet wird.

- 45 3. Silikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundbestandteil Erdalkalialumosilikatglas mit der Zusammensetzung

	<chem>SiO2</chem>	51-74 Masse-%
	<chem>Al2O3</chem>	12-22 Masse-%
	<chem>B2O3</chem>	0-7 Masse-%
	<chem>MgO</chem>	0-12 Masse-%
50	<chem>CaO</chem>	5-12 Masse-%
	<chem>BaO</chem>	0-20 Masse-%
	<chem>SrO</chem>	0-3 Masse-%
	<chem>MnO</chem>	0-6 Masse-%
55	<chem>Li2O</chem>	0-2 Masse-%
	<chem>Na2O</chem>	0-2 Masse-%
	<chem>K2O</chem>	0-2 Masse-%
	<chem>FeO</chem>	0,2-1,5 Masse-%
60	Reduktionsmittel	0-1,5

verwendet wird.

- 65 4. Silikatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Grundbestandteil Lithiumborosilikat- oder Lithiumalumosilikatgläser der Zusammensetzung

SiO_2	62–76 Masse-%	
Al_2O_3	5–22 Masse-%	
B_2O_3	0–12 Masse-%	
Li_2O	5–22 Masse-%	
Na_2O	0–5 Masse-%	5
K_2O	0–5 Masse-%	
Erdalkalioxide	0–1 Masse-%	
FeO	0,2–1,5 Masse-%	
Reduktionsmittel	0–1,5 Masse-%	10

eingesetzt sind.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -